

**Application Number** 01115613

**Publication Number** 1382631

**Title** Rare-earth Y-type zeolite

**Abstract** A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

**Application Number** 01115612

**Publication Number** 1382525

**Title** Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

**Abstract** A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing  $\text{SiCl}_4$  gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 ( $\text{SiCl}_4$ ):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decationic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

**Application Number** 00109377

**Publication Number** 1325940

**Title** P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

**Abstract** A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

**Application Number** 95101076

**Publication Number** 1127161

**Title** Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

**Abstract** The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid  $\text{ReCl}_3$ , the  $\text{SiCl}_4$  is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultrastabilization and rare earth ion exchange. The cell constant  $a_0$  of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%,  $\text{Na}_2\text{O}$  content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1127161A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95101076.X

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 29/08

[43]公开日 1996年7月24日

[22]申请日 95.1.16

[71]申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083北京市海淀区学院路18号

[72]发明人 杜军 李才英 李峥  
胡联良 邵兆南

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所  
代理人 邓颐

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含稀土富硅超稳Y型分子筛的制备

[57]摘要

一种含稀土的富硅超稳Y型分子筛的制备方法，是以NaY为原料，在固体 $\text{ReCl}_3$ 存在时用 $\text{SiCl}_4$ 进行气相脱铝补硅反应，一步完成NaY的超稳化和稀土离子交换。根据该方法所制备的分子筛其晶胞常数 $a_0$ 为2.430~2.460纳米，稀土含量为0.15~10.0重%， $\text{Na}_2\text{O}$ 含量小于1.0重%。该分子筛可以直接用于制备石油烃类的裂化催化剂。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种含稀土富硅超稳Y型分子筛的制备方法,其特征在于该方法由下列步骤组成:

(1) 将硅铝比大于3.5的NaY分子筛和研细的固体 $\text{RECl}_3$ 分别经热处理使其水含量低于10重%;

(2) 将处理后的NaY分子筛和 $\text{RECl}_3$ 按照 $\text{RECl}_3:\text{NaY}=0.02\sim0.60:1$ 的重量比趁热混合均匀或在干燥的气氛下混合均匀;

(3) 向上述混合物中通入干燥空气携带的 $\text{SiCl}_4$ 气体,在反应器中于 $150\sim550^\circ\text{C}$ 反应10分钟至5小时,其中干燥空气的水含量低于900ppm, $\text{SiCl}_4$ 的用量按 $\text{SiCl}_4:\text{NaY}=0.10\sim0.80:1$ 的重量比计算,反应后用该干燥空气在反应器内吹扫10分钟至2小时;

(4) 水洗除去分子筛中的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等可溶性副产物。

2. 按照权利要求1的方法,其特征在于所说脱水处理后的NaY和 $\text{RECl}_3$ 的水含量低于4.0重%。

3. 按照权利要求1的方法,其特征在于所说干燥空气的水含量低于600ppm。

4. 按照权利要求1的方法,其特征在于所说反应温度为 $200\sim500^\circ\text{C}$ 。

# 说明书

## 含稀土富硅超稳Y型分子筛的制备

本发明涉及一种含稀土富硅超稳Y型分子筛的制备方法。

随着催化裂化原料的日益增重，要求裂化催化剂具有较低的生焦率，较高的汽油选择性和较低的氢转移活性，因而近年来高硅铝比超稳Y型分子筛裂化催化剂的需求量便日益增大。

所谓超稳Y型分子筛，是指晶胞较小，硅铝比较高的一类Y型分子筛，此类分子筛显示出高的热承载能力和对水蒸汽的高稳定性，并且具有较低的氢转移活性和较高的汽油选择性，特别适用于重油的催化裂化。

近二十年来，有一系列关于超稳Y型分子筛制备方法的报道，著名而且应用最广的一种方法是由 C.V. MC Darid 和 P.K. Maher 在“分子筛稳定性和超稳分子筛”(Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171, Washington D.C., 1976, 285 ~ 331 页)中提出的，此法首先合成NaY型分子筛，然后在水溶液状态下用 $\text{NH}_4^+$ 离子交换 $\text{Na}^+$ 离子，交换后的分子筛在温度 $600\sim 825^\circ\text{C}$ 和水蒸汽气氛下焙烧使其超稳化，此过程可以重复多次。该方法成本较低而且容易大规模生产，但有大量的 $\text{NH}_4^+$ 离子废水和 $\text{NH}_3$ 废气，对环保不利，而且在水热过程中由于脱铝造成大量骨架空位，而其自身骨架上的Si又不能及时迁移填补这些空位，造成产品结晶度下降较多。

另外一种方法是将NaY型分子筛与螯合物如EDTA在水溶液中进行脱铝反应提高硅铝比，该方法中的螯合物价格较贵，而且脱铝后同样有大量骨架空位存在，产品结晶度下降较多。

USP 4,503,023中描述了一种制备超稳Y型分子筛的方法，该方法是将硅铝比较低的NaY或 $\text{NH}_4\text{Y}$ 分子筛与氟硅酸盐水溶液反应，用 $\text{SiF}_6^{2-}$ 脱除分子筛上的骨架铝，并将硅补入脱铝后所形成的骨架空位中。该方法弥补了上两种方法骨架空位较多的缺点，产品的结晶

保留度较高,但该方法由于使用大量的氟硅酸盐原料,造成较严重的环境污染,而且在反应过程中会产生一些有害的杂晶,给分子筛的使用性能带来不利影响。

后来人们又发展了一种将NaY与卤化硅进行气相反应制备高硅分子筛的方法。USP 4,701,313、EP 072397A<sub>2</sub>中描述了一种方法,将含水量小于等于2重%的NaY分子筛隔绝水汽与气态卤化硅在150~450℃下进行热脱铝补硅置换反应,得到晶胞常数 $a_0$ 为2.420~2.460纳米,硅铝比为6.5~39.9的超稳Y型分子筛。采用这种方法,用卤化硅同时进行脱铝和补硅反应,所得产品骨架空位少,副产物为容易洗涤回收的NaCl、AlCl<sub>3</sub>等物质,无明显环境污染问题。但是由于卤化硅与NaY分子筛的反应比较剧烈,在较高温度下反应时,分子筛的结构崩塌较严重,产品的结晶度下降较多,而且产品Na含量较高,需要进一步进行离子交换后才能使用。

为了解决卤化硅气相法制备的超稳Y型分子筛结晶度不够高的问题,EP 0295471A<sub>1</sub>提出了一种方法,即将干燥后的NaY先用四氯乙烯稠化,然后与SiCl<sub>4</sub>回流煮沸进行反应,反应后的产物过滤后,先用非水溶剂如甲醇、乙醇等进行洗涤,然后再用水洗。这样得到的超稳分子筛其晶胞常数 $a_0$ 为2.453~2.460纳米,结晶保留度可高达85~95%。但是采用这种方法生产成本很高,操作不安全,难以进行大规模工业生产。

用于炼油及石油化工行业的沸石分子筛催化剂一般要求具有较低的Na含量,现有技术中一般采用含有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>或稀土离子的水溶液对分子筛进行离子交换反应使分子筛上的Na含量降低。对于超稳Y型分子筛,因其活性较低,交换上稀土离子以后还可以提高分子筛的

活性,增加汽油收率。

除了液相交换法以外,H.K.Beyer 等人在“分子筛中的固态离子交换:碱金属氯化物/ZSM-5”(Zeolites,1988,Vol.8,January,第79页)一文中描述了将固态碱金属氯化物与 $\text{NH}_4$ -ZSM-5或H-ZSM-5沸石的混合物在高温下反应,得到碱金属离子交换的ZSM-5沸石,其中的参考文献中还有关于A、X、Y型沸石与氯化物( $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_3$ )进行固态离子交换的描述,但到目前为止还没有关于氯化稀土与NaY分子筛进行固态离子交换的报道。

本发明的目的是提出一种简单的制备含稀土富硅超稳Y型分子筛的方法,使制备的含稀土富硅超稳Y型分子筛具有高的结晶保留度,高的热承载能力和水热稳定性,以及低的钠含量。

本发明中分子筛的制备方法是以NaY为原料,在固体 $\text{RECl}_3$ 存在时用 $\text{SiCl}_4$ 进行气相脱铝补硅同晶取代反应,一步完成NaY的超稳化和稀土离子交换。具体地说,该方法由下列步骤组成:

(1)将硅铝比大于3.5的NaY分子筛和研细的固体 $\text{RECl}_3$ 分别经热处理使其水含量低于10重%;

(2)将处理后的NaY分子筛和 $\text{RECl}_3$ 按照 $\text{RECl}_3$ :NaY=0.02~0.60:1的重量比趁热混合均匀或在干燥的气氛下混合均匀;

(3)向上述混合物中通入干燥空气携带的 $\text{SiCl}_4$ 混合气体,在反应器中于150~550℃反应10分钟至5小时,其中干燥空气的水含量低于900ppm, $\text{SiCl}_4$ 的用量按 $\text{SiCl}_4$ :NaY=0.10~0.80:1的重量比计算,反应后用该干燥空气在反应器内吹扫10分钟至2小时;

(4)所得分子筛经过常规的水洗和过滤等步骤除去 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等可溶性副产物。

本发明中的NaY分子筛和固体 $\text{RECl}_3$ 原料最好在脱水干燥前进行研磨处理,以使这两种原料能够混合均匀。如果NaY 经过高温脱水后颗粒较细,可以不经过预先研磨。

由于 $\text{SiCl}_4$ 是一种强的吸水性物质,并与水反应生成 $\text{HCl}$ ,破坏分子筛的结构,并腐蚀设备,因此要求NaY、 $\text{RECl}_3$ 原料以及携带 $\text{SiCl}_4$ 的空气中的水份含量要比较低。本发明中要求NaY和 $\text{RECl}_3$ 中的水含量应小于10重%,最好小于4重%,携带 $\text{SiCl}_4$ 的干燥空气中的水含量应小于900ppm,最好应小于600ppm。NaY和 $\text{RECl}_3$ 的脱水干燥可在较高温度下进行,按照常规方法,在 $150\sim 550^\circ\text{C}$ 下脱水0.5~5小时即可。空气的干燥可用脱水剂按常规方法进行。

步骤(2)中脱水以后的NaY与 $\text{RECl}_3$ 原料的混合应趁热进行,或者是在干燥的气氛下进行,以防原料在混合过程中吸入水份。所谓在干燥的气氛下混合是指在干燥箱或者在干燥的密封罐等容器中混合。从混合一直到反应结束的过程中,都应防止原料吸入水份或将水份引入反应体系。

本发明中NaY与 $\text{RECl}_3$ 的比例可以根据需要在 $\text{RECl}_3/\text{NaY}$ 重量比为0.02~0.60的范围内进行调变,稀土含量高时分子筛对裂化反应的活性高,但氢转移活性也提高,生焦率会增加。

本发明中NaY与 $\text{SiCl}_4$ 及 $\text{RECl}_3$ 反应的温度为 $150\sim 550^\circ\text{C}$ ,最好为 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 。反应的时间为10分钟至5小时,最好为20分钟至4.5小时。反应后再用上述干燥空气吹扫20分钟至2小时。

本发明中所用 $\text{SiCl}_4$ 通过干燥空气携带进反应器,然后与NaY 进行反应, $\text{SiCl}_4$ 的通入速度通过空气的流速来控制,适用于本发明的 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.10~0.80。

NaY分子筛与 $\text{RECl}_3$ 及 $\text{SiCl}_4$ 反应以后,分子筛上大部分Na离子被交换或脱除下来,生成一些 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等副产物。按常规的方法用水洗涤,可以除去这些副产物,使分子筛上Na、Cl的含量降至很低的水平,可直接用于制备石油烃类裂化催化剂。

本发明简化了含稀土的高硅铝比Y型分子筛的制备步骤,使NaY的超稳化和稀土离子交换能一步完成,而且在用 $\text{SiCl}_4$ 进行气相脱铝补硅反应时对NaY的水含量没有EP 072397A<sub>2</sub>中所要求的那样严格,制得的分子筛其晶胞常数 $a_0$ 为2.430~2.460纳米, $\text{RE}_2\text{O}_3$ 含量为0.10~10.0重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量小于1.0重%,而且具有较高的结晶保留度,高的热承载能力和水热稳定性。按照本发明的方法制备的分子筛可以直接用做烃类裂化催化剂的活性组分。

下面的实施例将对本发明做进一步的说明。

### 实施例1

将固含量为65重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产,硅铝比为4.0, $a_0$ 为2.473纳米, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为24.8重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为16.0重%) 在400℃下脱水1.5小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产,工业级)放入马福炉中在400℃烘一小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取5.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和100克脱水NaY分子筛并趁热混合均匀,然后将此混合物放入管式炉中,在500℃的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产,工业级)混合气体进行反应,其中干燥空气的水含量低于600ppm,气体流速为25毫升/分钟左右, $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.22的比例计算,反应时间为



30分钟。待反应结束,即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后,再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时,将反应产物卸出后,用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物,在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛,编号为RZ-1。

### 实施例2

将固含量为65重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产,硅铝比为4.6, $a_0$ 为2.469纳米, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为22.4重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.4重%) 在 $350^\circ\text{C}$ 下脱水一小时使其水份含量低于10重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产,工业级)放入马福炉中在 $350^\circ\text{C}$ 烘二小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取5.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和62.5克脱水NaY 分子筛并趁热混合均匀,然后将此混合物放入管式炉中,在 $400^\circ\text{C}$ 的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产,工业级)混合气体进行反应,其中干燥空气的水含量低于900ppm,气体流速为25毫升/分钟左右, $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.25的比例计算,反应时间为30分钟。待反应结束,即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后,再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时,将反应产物卸出后,用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物,在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛,编号为RZ-2。

### 实施例3

将固含量为75重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产,硅铝比为4.5, $a_0$ 为2.471纳米, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为23.6重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8

重%) 在380℃下脱水1.5小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$  (包头化工厂生产, 工业级) 放入马福炉中在380℃烘一小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取7.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和100克脱水 $\text{NaY}$ 分子筛并趁热混合均匀, 然后将此混合物放入管式炉中, 在350℃的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$  (天津大沽化工厂生产, 工业级) 混合气体进行反应, 其中干燥空气的水含量低于600ppm, 气体流速为35毫升/分钟左右,  $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.30的比例计算, 反应时间为30分钟。待反应结束, 即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后, 再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时, 将反应产物卸出后, 用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物, 在110℃的烘箱中烘干, 得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛, 编号为RZ-3。

#### 实施例4

将固含量为75重%的 $\text{NaY}$ 分子筛 (齐鲁石化公司催化剂厂生产, 硅铝比为5.05,  $a_0$ 为2.466纳米,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为21.2重%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8重%) 在380℃下脱水1.5小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$  (包头化工厂生产, 工业级) 放入马福炉中在350℃烘二小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取7.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和58.3克脱水 $\text{NaY}$ 分子筛并趁热混合均匀, 然后将此混合物放入管式炉中, 在300℃的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$  (天津大沽化工厂生产, 工业级) 混合气体进行反应, 其中干燥空气的水含量低于600ppm, 气体流速为35毫升/分钟左右,  $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.44的比例计算, 反应时间为

60分钟。待反应结束,即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后,再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时,将反应产物卸出后,用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物,在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛,编号为RZ-4。

#### 实施例5

将固含量为75重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产,硅铝比为5.05, $a_0$ 为2.466纳米, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为21.2重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8重%) 在 $350^\circ\text{C}$ 下脱水二小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产,工业级)放入马福炉中在 $350^\circ\text{C}$ 烘一小时使其水含量低于10重%。

趁热称取15.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和65.2克脱水NaY分子筛并趁热混合均匀,然后将此混合物放入管式炉中,在 $320^\circ\text{C}$ 的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产,工业级)混合气体进行反应,其中干燥空气的水含量低于600ppm,气体流速为20毫升/分钟左右, $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.22的比例计算,反应时间为40分钟。待反应结束,即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后,再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时,将反应产物卸出后,用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物,在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛,编号为RZ-5。

#### 实施例6

将固含量为75重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产,硅铝比为5.05, $a_0$ 为2.466纳米, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为21.2重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8

重%) 在380℃下脱水1.5小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产, 工业级)放入马福炉中在350℃烘1.5小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取20.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和87.0克脱水NaY分子筛并趁热混合均匀, 然后将此混合物放入管式炉中, 在350℃的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产, 工业级)混合气体进行反应, 其中干燥空气的水含量低于600PPm, 气体流速为35毫升/分钟左右,  $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.44的比例计算, 反应时间为90分钟。待反应结束, 即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后, 再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫一小时, 将反应产物卸出后, 用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物, 在110℃的烘箱中烘干, 得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛, 编号为RZ-6。

#### 实施例7

将固含量为75重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产, 硅铝比为5.05,  $a_0$ 为2.466纳米,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为21.2重%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8重%) 在380℃下脱水1.5小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产, 工业级)放入马福炉中在350℃烘二小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取15.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和37.5克脱水NaY分子筛并趁热混合均匀, 然后将此混合物放入管式炉中, 在250℃的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产, 工业级)混合气体进行反应, 其中干燥空气的水含量低于600ppm, 气体流速为10~15毫升/分钟,  $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.59的比例计算, 反应时间为

180分钟。待反应结束，即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后，再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫40分钟，将反应产物卸出后，用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物，在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干，得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛，编号为RZ-7。

### 实施例8

将固含量为65重%的NaY分子筛(齐鲁石化公司催化剂厂生产，硅铝比为5.0， $a_0$ 为2.467纳米， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为21.8重%， $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.2重%) 在 $350^\circ\text{C}$ 下脱水二小时使其水份含量低于4.0重%。

将已研细的固含量为53.8重%的固体 $\text{RECl}_3$ (包头化工厂生产，工业级)放入马福炉中在 $350^\circ\text{C}$ 烘二小时使其水含量低于4.0重%。

趁热称取15.0克脱水的 $\text{RECl}_3$ 和30.0克脱水NaY分子筛并趁热混合均匀，然后将此混合物放入管式炉中，在 $200^\circ\text{C}$ 的条件下通入干燥空气携带下的 $\text{SiCl}_4$ (天津大沽化工厂生产，工业级)混合气体进行反应，其中干燥空气的水含量低于600ppm，气体流速为10毫升/分钟左右， $\text{SiCl}_4$ 用量按 $\text{SiCl}_4/\text{NaY}$ 重量比为0.59的比例计算，反应时间为240分钟。待反应结束，即 $\text{SiCl}_4$ 通完以后，再用上述干燥空气以100毫升/分钟的流速对反应产物吹扫1.5小时，将反应产物卸出后，用脱离子水洗涤、过滤以除去可溶性 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等副产物，在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干，得到含稀土的富硅超稳Y型分子筛，编号为RZ-8。

### 对比例

本对比例提出一种按常规水热法制备出的含稀土的高硅铝比超稳Y型分子筛，用于与按照本发明的方法制备的分子筛进行比较。

取30克(按干基计)的NaY分子筛(硅铝比为5.05,  $a_0$ 为2.466纳米,  $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为15.8重%), 30克硫酸铵和300毫升去离子水混合均匀, 在85~90℃下搅拌交换30分钟, 过滤, 然后将滤饼在600℃, 100% 水蒸汽的条件下水热焙烧二小时。将得到的分子筛再按上述条件进行第二次铵交换和第二次水热焙烧, 将二焙后的分子筛用0.3%的 $\text{RECl}_3$ 溶液按照分子筛: $\text{RECl}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:0.13:10的重量比投料, 在PH为3~3.6, 温度为85~90℃的条件下搅拌60分钟进行稀土离子交换、过滤, 滤饼在110℃下烘干, 得到水热法制备的稀土超稳Y型分子筛, 编号为REUSY。

上述各实施例和对比例所得分子筛的主要物化性质列于表1中, 其中晶胞常数由X—射线衍射法测得, 差热崩塌温度由差热分析法(DTA)测得,  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 含量由X—荧光法测得,  $\text{Na}_2\text{O}$ 含量由原子吸收光谱法测得。

由上述实施例及表1的结果可以看出, 本发明中含稀土富硅超稳Y型分子筛的制备方法要比常规水热法简单得多而且所得分子筛产品与常规水热法的产品相比, 具有相对较高的热承载能力和较低的Na含量, 晶胞常数和稀土含量也容易调变。

表1

编号	产 品 主 要 性 能			
	晶胞常数 $a_0$ (纳米)	差热崩塌温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{RE}_2\text{O}_3$ 含量 (重%)	$\text{Na}_2\text{O}$ 含量 (重%)
RZ-1	2.430	1020	0.15	0.45
RZ-2	2.437	1014	0.26	0.52
RZ-3	2.442	1026	1.5	0.89
RZ-4	2.446	1064	1.6	0.65
RZ-5	2.448	1062	3.1	0.61
RZ-6	2.447	1050	2.6	0.56
RZ-7	2.445	1060	4.1	0.52
RZ-8	2.454	1042	6.2	0.9
REUSY	2.447	1010	3.0	0.87

### 实施例9

本实施例说明本发明方法制备的分子筛较常规水热法制备的分子筛具有更高的活性和水热稳定性。

将实施例5和实施例6制备的分子筛RZ-5, RZ-6 和对比例中按常规水热法制备的分子筛REUSY以酸化拟薄水铝石为粘结剂, 以高岭土为载体通过喷雾干燥制备成催化剂。将这些催化剂在800℃, 100%水蒸汽条件下分别经过4小时和17小时的水热老化。将老化后的催化剂以大港直馏轻柴油为原料进行轻油微反评价, 所得结果列于表 2 中。从表2结果可以看出, 根据本发明的方法制备的分子筛比常规水热法制备的分子筛具有较高的活性, 在催化剂中分子筛含量较低的情况下活性较高, 这也说明本发明的方法制备的分子筛具有较高的结晶度。表2 数据还表明本发明的方法制备的分子筛具有很好的活性稳定性。

表2

催化剂 编号	分子筛编号	催化剂中分子 筛含量(重%)	800℃, 4小时水热 老化后微反活性	800℃, 17小时水热 老化后微反活
C <sub>1</sub>	RE-5	25	76	71
C <sub>2</sub>	RE-6	25	73	69
W <sub>1</sub>	REUSY	25	72	59